

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-106568

(P 2001-106568A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001. 4. 17)

(5) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I		テマコード (参考)	
C 0 4 B	35/46	C 3 0 B	29/32	C	4G031
C 3 0 B	29/32	C 0 4 B	35/46	J	4G077
H 0 1 L	41/187	H 0 1 L	41/18	1 0 1	B
	41/24		41/22		A

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL

(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-289384

(22) 出願日 平成11年10月12日 (1999. 10. 12)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 谷 俊彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 竹内 嗣人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

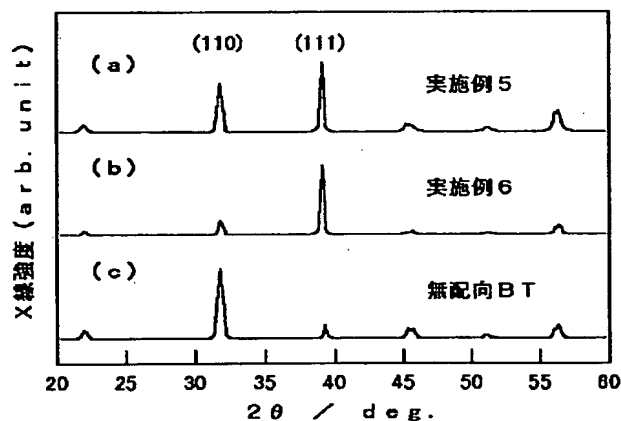
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶配向セラミックス、結晶配向セラミックスの製造方法及び結晶配向セラミックス製造用板状  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  粉末の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 安価な製造プロセスにて、 $\langle 111 \rangle$  方向に分極した BT 単結晶と同等の特性を有する結晶配向セラミックス及びその製造方法、並びに結晶配向セラミックス製造用板状  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  粉末の製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る結晶配向セラミックスは、少なくとも Ba と Ti とを含むペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、該多結晶体を構成する各結晶粒の擬立方  $\{111\}$  面が配向していることを特徴とする。このような結晶配向セラミックスは、板状  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  粉末及びこれと反応してペロブスカイト型化合物となるペロブスカイト生成原料との混合物を板状  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  粉末が配向するように成形し、加熱することにより得られる。板状  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  粉末は、 $\text{Ba}:\text{Ti}=6:17$  である酸化物を生成可能な原料を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することにより合成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともBaとTiとを含むペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、該多結晶体を構成する各結晶粒の擬立方{111}面が配向していることを特徴とする結晶配向セラミックス。

【請求項2】 その発達面がペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面と格子整合性を有する板状粉末と、該板状粉末と反応してペロブスカイト型化合物となるペロブスカイト生成原料とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を前記板状粉末が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体を加熱する焼結工程とを備えていることを特徴とする結晶配向セラミックスの製造方法。

【請求項3】 Ba:Ti=6:17である酸化物を生成可能な原料を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することを特徴とする結晶配向セラミックス製造用板状Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶配向セラミックス、結晶配向セラミックスの製造方法及び結晶配向セラミックス製造用板状Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>粉末の製造方法に関し、更に詳しくは、バイモルフ圧電素子、振動ピックアップ、圧電マイクロホン、圧電点火素子、加速度センサ、ノッキングセンサ、圧電アクチュエータ、ソナー、超音波センサ、圧電ブザー、圧電スピーカ、発信子、フィルタ等に用いられる圧電材料として好適な結晶配向セラミックス及びその製造方法、並びに結晶配向セラミックス製造用板状Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】圧電材料は、圧電効果を有する材料であり、その形態は、単結晶、セラミックス、薄膜、高分子及びコンポジット（複合材）に分類される。これらの圧電材料の中で、特に、圧電セラミックスは、高性能で、形状の自由度が大きく、材料設計が比較的容易なため、広くエレクトロニクスやメカトロニクスの分野で応用されているものである。

【0003】圧電セラミックスは、強誘電体セラミックスに直流を印加し、強誘電体の分域の方向を一定の方向にそろえる、いわゆる分極処理を施したものである。分極処理により自発分極を一定方向にそろえるためには、自発分極が三次元的に取りうるペロブスカイト型結晶構造が有利であることから、実用化されている圧電セラミックスの大部分は、ペロブスカイト型強誘電体セラミックスである。

【0004】ペロブスカイト型強誘電体セラミックスとしては、例えば、Pb(Zr・Ti)O<sub>3</sub>（以下、これを「PZT」という。）、PZTに対して鉛系複合ペロ

ブスカイトを第三成分として添加したPZT3成分系、BaTiO<sub>3</sub>（以下、これを「BT」という。）、Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>（以下、これを「BNT」という。）などが知られている。

【0005】また、ペロブスカイト型化合物の圧電特性は、結晶軸の方向によって異なることが知られている。例えば、第16回強誘電体応用会議予稿集P25-26（和田他）には、自発分極方向である<001>方向に分極したBT単結晶は、室温で1%近い歪みを示すものの同時に大きなヒステリシスを伴うのに対し、<111>方向に分極したBT単結晶は、低電界下では電界-歪み挙動にヒステリシスが小さく、圧電定数が高い等の高特性が得られる点が報告されている。

【0006】また、特公昭63-24950号公報には、a軸方向に伸長したアナターゼ型二酸化チタン針状粒子粉体もしくは加熱により当該アナターゼ針状粒子粉体となる含水二酸化チタン針状粒子粉体と、酸化バリウムもしくは加熱により酸化バリウムとなるバリウム化合物との混合物を用いて前記針状粒子の伸長方向が実質的に同一方向に配向した成形体を作製し、これを焼結することにより、a軸が実質的に同一方向に配向しているBT焼結体が得られる点が開示されている。また、得られた焼結体を配向方向に分極すると、無配向のBT焼結体に比して、配向方向の電気機械結合係数が著しく大きくなる点が開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】PZTに代表される鉛系の圧電セラミックスは、他の圧電セラミックスに比較して高い圧電特性を有しており、現在実用化されている圧電セラミックスの大部分を占めている。しかしながら、蒸気圧の高い酸化鉛（PbO）を含んでいるために、環境に対する負荷が大きいという問題がある。そのため、低鉛あるいは無鉛でPZTと同等の圧電特性を有する圧電セラミックスが求められている。

【0008】また、BTセラミックスは、鉛を含まない圧電材料の中では比較的高い圧電特性を有しており、ソナーなどに利用されている。また、BTと他の非鉛系ペロブスカイト化合物（例えば、BNTなど）との固溶体の中にも、比較的高い圧電特性を示すものが知られている。しかしながら、これらの無鉛圧電セラミックスは、PZTに比して、圧電特性が低く、より高特性が望まれている。

【0009】一方、<111>方向に分極したBT単結晶は、無配向のBT多結晶体では得られない低いヒステリシスと、高い圧電定数を示す。しかしながら、単結晶は高コストである。また、固溶体の単結晶の作製は、組成のずれを引き起こしやすく、実用材料としては不适当である。さらに、単結晶は、破壊靱性に劣るため、高応力下での使用は困難であり、応用範囲が限られるという問題がある。

【0010】これに対し、焼結体を構成する各結晶粒を一定の方向に配向させることができ、圧電特性の異方性を最大限に利用することができ、圧電セラミックスの高特性化が期待できる。しかしながら、特公昭63-24950号公報に開示されている方法により得られる焼結体は、擬立方表示で{100}面が一軸配向したものである。このような配向を有する焼結体は、分域が動きやすいために、電界-歪挙動にヒステリシスが大きく、正確な位置決めを行うためのアクチュエータ用としては不適當である。また、ヒステリシスによりエネルギー損失が大きくなり、自己発熱しやすいという問題がある。

【0011】本発明が解決しようとする課題は、安価な製造プロセスにて、 $\langle 111 \rangle$ 方向に分極したBT単結晶と同等の特性を有する結晶配向セラミックス及びその製造方法、並びにこのような結晶配向セラミックスの製造に用いられる板状 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 粉末の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る結晶配向セラミックスは、少なくともBaとTiとを含むペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、該多結晶体を構成する各結晶粒の擬立方{111}面が配向していることを要旨とするものである。

【0013】上記構成を有する本発明に係る結晶配向セラミックスは、ペロブスカイト型化合物の多結晶体を構成する各結晶の擬立方{111}面が配向しているので、これを $\langle 111 \rangle$ 方向に分極すれば、 $\langle 111 \rangle$ 方向に分極したBT単結晶と同様に正方向に電界を印加した場合に分域反転が抑制される。そのため、無配向のペロブスカイト型多結晶と比較して、低電界下でヒステリシスが小さく、しかも圧電定数が大きくなる。

【0014】また、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、その発達面がペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面と格子整合性を有する板状粉末と、該板状粉末と反応してペロブスカイト型化合物となるペロブスカイト生成原料とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を前記板状粉末が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体を加熱する焼結工程とを備えていることを要旨とするものである。

【0015】上記構成を有する本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、出発原料として、その発達面がペロブスカイトの擬立方{111}面との間に格子整合性を有する板状粉末が用いられているので、板状粉末がペロブスカイト生成原料と反応する際に、優先配向方位を保持したままペロブスカイト化合物が合成される。そのため、板状粉末とペロブスカイト生成原料との混合物を板状粉末の発達面が配向するように成形し、これを所定温度で加熱すれば、擬立方{111}面が発達した

ペロブスカイト結晶の合成及びその焼結が進行し、擬立方{111}面が配向した結晶配向セラミックスを容易に得ることができる。

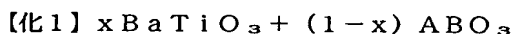
【0016】さらに、本発明に係る結晶配向セラミックス製造用板状 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 粉末の製造方法は、 $\text{Ba}:\text{Ti}=6:17$ である酸化物を生成可能な原料を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することを要旨とするものである。

【0017】 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ は、{001}面の表面エネルギーが他の面に比較して低いという性質を有している。そのため、 $\text{Ba}:\text{Ti}=6:17$ である酸化物を生成可能な原料を原子の拡散が容易な液相中で反応させれば、表面エネルギーの低い{001}面が広い面積を占める、いわゆる「自形」の発達した板状の $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 粉末を得ることができる。しかも、この板状 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 粉末の発達面である{001}面は、ペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面と格子整合性があるので、これを出発原料として用いれば、擬立方{111}面が配向した結晶配向セラミックスを容易に製造することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について詳細に説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスは、少なくともBaとTiとを含むペロブスカイト型化合物の多結晶体からなっている。「少なくともBaとTiとを含むペロブスカイト型化合物」とは、具体的には、BT、及びBTを端成分とする2元系以上の任意のペロブスカイト型化合物をいい、その組成は、次の化1の式で表すことができる。

【0019】



【0020】化1の式中、 $\text{ABO}_3$ は、BTと固溶体を形成してペロブスカイト型化合物となるものであればどんなものであってもかまわない。 $\text{ABO}_3$ としては、具体的には、 $\text{BNT}$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{NaNbO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等が好適な一例として挙げられる。また、 $\text{ABO}_3$ は、これらの化合物の中から選ばれる2以上の化合物の組み合わせであっても良い。

【0021】また、化1の式中、BTのモル分率を表すxの値は、 $0 < x \leq 1$ の範囲内にあれば良い。但し、後述する板状の $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 粉末をテンプレートとして用いる場合には、xの値は、 $0.025 \leq x \leq 1$ の範囲内にいることが望ましい。これは、 $x < 0.025$ の場合は、必然的にテンプレートとして用いる板状 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 粉末の量が少なくなり、得られる多結晶セラミックスの配向度が低下するためである。

【0022】また、本発明に係る結晶配向セラミックスは、多結晶体を構成する各結晶粒の擬立方{111}面

が一方向に配向していることを特徴とする。ここで、「擬立方 {HKL}」とは、一般に、ペロブスカイト型化合物は、正方晶、斜方晶、三方晶など、立方晶から歪んだ構造をとるが、その歪は僅かであるので、立方晶とみなしてミラー指数表示することを意味する。また、各\*

$$Q(HKL) = \frac{\frac{\sum' I(HKL)}{\sum I(hkl)} - \frac{\sum' I_o(HKL)}{\sum I_o(hkl)}}{1 - \frac{\sum' I_o(HKL)}{\sum I_o(hkl)}} \times 100 (\%)$$

【0024】但し、数1の式において、 $\sum I(hkl)$  及び  $\sum' I(HKL)$  は、それぞれ、結晶配向セラミックスについて測定されたすべての結晶面  $(hkl)$  からのX線回折強度の総和、及び結晶学的に等価な特定の結晶面  $(HKL)$  からのX線回折強度の総和である。一方、 $\sum I_o(hkl)$  及び  $\sum' I_o(HKL)$  は、それぞれ、結晶配向セラミックスと同一組成を有し、かつ無配向の多結晶セラミックスについて測定されたすべての結晶面  $(hkl)$  からのX線回折強度の総和、及び結晶学的に等価な特定の結晶面  $(HKL)$  からのX線回折強度の総和である。

【0025】従って、数1の式は、各結晶粒が無配向である場合には結晶配向度  $Q(HKL)$  が0%となり、すべての結晶粒の {HKL} 面が一方向に配向している場合には100%となる。

【0026】本発明に係る結晶配向セラミックスの場合、少なくとも、数1の式で表される擬立方 {111} 面の結晶配向度  $Q(111)$  が0でないことが必要である。低ヒステリシス及び高圧電定数の結晶配向セラミックスを得るためには、擬立方 {111} 面の結晶配向度  $Q(111)$  は、大きい程良い。

【0027】さらに、多結晶セラミックスの密度は、一般に、強度、破壊靱性等の機械的特性や、誘電率、圧電定数等の電気的特性に影響を及ぼす。これらの点は、本発明に係る結晶配向セラミックスも同様であり、焼結体の相対密度が高くなるほど、良好な機械的特性及び圧電特性が得られる。具体的には、結晶配向セラミックスの相対密度は、95%以上が望ましい。

【0028】次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの作用について説明する。BT単結晶の電界-歪み挙動の方位依存性については、上述した「第16回強誘電体応用会議予稿集P25-26」において詳細に検討されている。これによれば、BT単結晶を<001>方向に分極処理した場合、正方向に印加した電界により分極構造の再配列が容易に起こり、これによって電界-歪み挙動に大きなヒステリシスが発生するのに対し、<111>方向に分極処理した場合には、分極壁の移動が抑制され、これによって低電界下では電気歪みが印加電界に比例し、かつ無ヒステリシスを示す。

【0029】BT単結晶を<111>方向に分極処理し

\*結晶粒の配向の程度は、具体的には、次の数1の式で表されるロットゲーリング (Lotgering) 法による結晶配向度  $Q(HKL)$  により表される。

【0023】

【数1】

$$\frac{\sum' I_o(HKL)}{\sum I_o(hkl)}$$

て得られるこのような特異な性質は、複数の等価な自発分極ベクトルが存在する方向に分極処理することによって、BT単結晶内にエンジニアードドメイン構造と呼ばれる特異な分域構造が導入されたためと考えられている。

【0030】本発明に係る結晶配向セラミックスにおいて、低いヒステリシスと、高い圧電定数が得られるのは、多結晶体を構成する各結晶粒の擬立方 {111} 面を一方向に配向させることにより、BT単結晶を<111>方向に分極処理した場合とほぼ同様の分域構造を多結晶セラミックス内部に導入することができ、これによって分極壁の移動が抑制されるためと考えられる。

【0031】次に、本発明に係る結晶配向セラミックス製造用の板状粉末について説明する。ペロブスカイト型化合物は、一般に、結晶格子の異方性が極めて小さいので、通常の焼結プロセスによって特定の結晶面が特定方向に配向した多結晶体を作製するのは極めて困難である。

【0032】本発明は、この問題を解決するために、特定の条件を満たす板状粉末を成形体中に配向させ、この板状粉末をテンプレート (反応性結晶鑄型) として用いてペロブスカイト型化合物の合成及びその焼結を行わせ、これによって多結晶体を構成する各結晶粒の擬立方 {111} 面を一方向に配向させた点に特徴がある。

【0033】本発明に係る結晶配向セラミックスの製造を可能とするためには、板状粉末は、以下の条件を満たしている必要がある。まず第1に、板状粉末は、成形時に一方向に配向させることが容易な形状を有しているものでなければならない。そのためには、板状粉末の平均アスペクト比は、3以上であることが望ましい。平均アスペクト比が3未満であると、成形時に板状粉末を一方向に配向させるのが困難となるので好ましくない。板状粉末の平均アスペクト比は、さらに好ましくは5以上である。

【0034】第2に、板状粉末は、その発達面 (最も広い面積を占める面) がペロブスカイト型化合物の擬立方 {111} 面と格子整合性を有している必要がある。所定のアスペクト比を有する板状粉末であっても、その発達面がペロブスカイト型化合物の擬立方 {111} 面と格子整合性を有していない場合には、{111} 面を配

向面とする結晶配向セラミックス製造用のテンプレートとして機能しないので好ましくない。

【0035】ここで、格子整合性とは、板状粉末の発達面の格子寸法とペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{111\}$ 面の格子寸法の差を板状粉末の発達面の格子寸法で割った値をいう。格子整合性の値が小さいほど、その板状粉末は、良好なテンプレートとして機能することを示す。格子整合性の値は、20%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0036】なお、格子整合性とは、厳密には、板状粉末と作製しようとする結晶配向セラミックスとの間の格子整合性を意味するが、少なくともBa及びTiを含むペロブスカイト型化合物は、組成が変わっても格子定数があまり大きく変化しないという性質がある。従って、板状粉末の材質を選定するに際しては、BTの $\{111\}$ 面との間に格子整合性があるか否かの観点から判断しても差し支えない。

【0037】第3に、板状粉末は、後述するペロブスカイト生成原料と反応して、前述した化1の式に示す組成を有するペロブスカイト型化合物の一部となるものでなければならない。従って、板状粉末そのものは、必ずしもペロブスカイト型化合物である必要はない。また、板状粉末は、化1の式で表されるペロブスカイト型化合物に含まれる陽イオン元素のいずれか1以上を含む化合物あるいは固溶体の中から選ばれることになる。

【0038】第4に、本発明に係る結晶配向セラミックスを安価に製造するためには、上述の条件を満たす板状粉末もまた、安価に製造可能なものでなければならない。そのためには、板状粉末は、ペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{111\}$ 面と格子整合性を有する結晶面（以下、これを「特定結晶面」という。）の表面エネルギーが他の結晶面の表面エネルギーより小さい結晶構造を有する材料からなっていることが望ましい。このような結晶構造を有する材料は、原子の拡散が容易な液相中で合成することにより、特定結晶面が広い面積を占める、いわゆる「自形」の発達した板状粉末を容易に合成できるためである。

【0039】以上のような条件を満たす材料であれば、いずれも本発明に係る結晶配向セラミックスを製造するためのテンプレートとして機能する。このような条件を満たす材料としては、種々の化合物、固溶体が挙げられるが、中でも、 $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ （以下、これを「B6T17」という。）は、 $\{001\}$ 面の表面エネルギーが小さく、しかも、B6T17の $\{001\}$ 面とペロブスカイト型化合物の擬立方 $\{111\}$ 面との間に極めて良好な格子整合性があるので、これを板状粉末とすれば、極めて優れたテンプレートとして機能する。

【0040】テンプレートとして好適な板状のB6T17粉末は、Ba:Ti=6:17である酸化物を生成可能な原料（以下、これを「酸化物生成原料」という。）

を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱することにより容易に製造することができる。

【0041】板状のB6T17を合成するための最も有効な方法は、酸化物生成原料を、フラックスと共に加熱する方法（フラックス法）である。合成に使用する酸化物生成原料は、Ba:Ti=6:17である酸化物を生成可能なものであれば良く、特に限定されるものではない。具体的には、Ba及び/又はTiを含む酸化物粉末、あるいは炭酸塩、硝酸塩等の塩類などが好適な一例として挙げられる。

【0042】また、フラックスとしては、具体的には、NaCl、KCl、NaClとKClの混合物、 $BaCl_2$ 、KF等が好適な一例として挙げられる。但し、酸化物生成原料の一つとして $BaCO_3$ を用いる場合、フラックスとしてKClを用いると、 $BaCl_2$ が生成して原料中のBaが消費されるので好ましくない。従って、この場合は、KCl以外のフラックスを用いるとよい。また、反応性の点からは、フラックスは、NaClとKClの混合物よりもNaCl単相の方が望ましい。また、 $BaCl_2$ は、アルカリ不純物が混入しないフラックスとして高純度のB6T17を作製するためには最も好ましい。

【0043】例えば、酸化物生成原料としてBT粉末及び $TiO_2$ 粉末を用い、フラックスとしてNaClを用いる場合、BT粉末と $TiO_2$ 粉末とをモル比で6:11の割合で混合し、これにフラックスを加えて1000℃から1300℃の温度で加熱すればよい。これにより、表面エネルギーの低い $\{001\}$ 面が優先的に発達し、アスペクト比の大きな板状のB6T17粉末を容易に合成することができる。フラックスであるNaClは、温水の洗浄により除去できる。また、フラックスとして $BaCl_2$ を用いる場合には、やはりBT粉末と $TiO_2$ 粉末とをモル比で6:11の割合で混合し、これにフラックスを加えて1000℃～1400℃の温度で加熱すれば良い。フラックスとしてKFを用いる場合も、 $BaCl_2$ とほぼ同じ条件で良い。

【0044】また、テンプレートとして好適な板状のB6T17粉末を合成するための他の有効な方法は、固相反応法で合成した非板状のB6T17粉末を、アルカリ水溶液と共にオートクレーブ中で加熱する方法（水熱合成法）である。このような処理によっても、 $\{001\}$ 面が発達した板状のB6T17粉末を容易に合成することができる。

【0045】次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法について説明する。本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、混合工程と、成形工程と、焼結工程とを備えている。

【0046】混合工程は、上述した板状粉末とペロブスカイト生成原料とを混合する工程である。ペロブスカイト生成原料は、後述する焼結工程において板状粉末と反

応してペロブスカイト型化合物となるものであれば良い。

【0047】従って、ペロブスカイト生成原料の組成は、使用する板状粉末の組成及び作製しようとするペロブスカイト型化合物の組成に応じて定まる。また、ペロブスカイト生成原料としては、酸化物粉末、複合酸化物粉末（ペロブスカイト化合物粉末を含む）、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩などの塩、ゾル溶液、水溶液等を用いることができる。

【0048】なお、板状粉末とペロブスカイト生成原料の配合比率は、作製しようとする結晶配向セラミックスの要求特性に応じて任意に定めることができる。但し、板状粉末の配合比率が小さすぎると、得られる焼結体の配向度が低下するので好ましくない。また、板状粉末とペロブスカイト生成原料の混合は、乾式で行っても良く、あるいは、水、アルコール等の適当な溶媒を加えて湿式で行っても良い。また、この時、必要に応じてバインダ及び／又は可塑剤を加えても良い。

【0049】成形工程は、混合工程で得られた混合物を板状粉末が配向するように成形する工程である。成形方法については、板状粉末の発達面が一方に配向させることが可能な方法であれば良く、特に限定されるものではない。具体的には、ドクターブレード法、押し出し、プレス、圧延などが好適な一例として挙げられる。

【0050】また、これらの方法により得られた板状粉末が配向した成形体（以下、これを「配向成形体」という。）の厚みを増したり、配向度を上げるために、配向成形体に対し、さらに積層圧着、プレス、圧延などの処理（以下、これを「配向処理」という。）を行っても良い。この場合、配向成形体に対して、いずれか1種類の配向処理を行っても良く、あるいは2種以上の配向処理を行っても良い。また、配向成形体に対して、1種類の配向処理を複数回繰り返し行っても良く、あるいは2種以上の配向処理をそれぞれ複数回繰り返し行っても良い。

【0051】焼結工程は、成形工程で得られた配向成形体を加熱することにより、ペロブスカイト化合物を合成すると同時に、生成したペロブスカイト化合物を焼結させる工程である。焼結温度は、作製しようとする結晶配向セラミックスの組成に応じて最適な温度を選択すればよい。例えば、結晶配向セラミックスの組成がBT单相である場合には、焼結は、1200℃以上の温度で行うことが望ましい。

【0052】また、焼結は、大気中で行っても良いが、高い密度の焼結体を得るには、酸素雰囲気中で焼結することが望ましい。これは、一般に焼結が進行し、焼結体内部に孤立した気孔が形成されると、気孔内部に残留した雰囲気ガスによって焼結が阻害されるが、酸素雰囲気中で焼結した場合には、気孔内に残留した酸素が粒界を通して容易に外部に排出され、焼結を阻害しないためで

ある。

【0053】なお、バインダを含む配向成形体の場合には、焼結工程の前に、脱脂を主目的とする熱処理を行っても良い。この場合、熱処理の温度は、少なくともバインダを熱分解させるに十分な温度で行えばよい。

【0054】また、脱脂を主目的とする熱処理を行った場合、配向成形体中の板状粉末の配向度が低下する場合がある。また、板状粉末とペロブスカイト生成原料がペロブスカイト化合物が合成される際に、配向成形体の膨れが発生する場合がある。このような配向度の低下、あるいは配向成形体の膨れに起因する密度の低下を抑制するためには、脱脂を主目的とする熱処理を行った後、配向成形体に対して、さらに静水圧（CIP）処理を行うことが望ましい。

【0055】このCIP処理の前に行う熱処理の最適温度は、結晶配向セラミックスの組成によって異なるが、一般的には、ペロブスカイト化合物の合成反応が開始する温度より高く、かつ、緻密化が大きく進行する温度より低いことが望ましい。例えば、結晶配向セラミックスの組成がBT单相である場合、熱処理の温度は、800℃～1100℃の範囲が望ましい。

【0056】次に、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法の作用について説明する。本発明に係る製造方法は、板状粉末を出発原料として用いているので、板状粉末に対して一方から力が作用するような成形方法を用いて成形すれば、力の作用する方向に向かって板状粉末の発達面が配向した配向成形体を容易に得ることができる。また、得られた配向成形体に対して、さらに配向処理を施せば、配向成形体中の板状粉末の配向度をさらに向上させることができる。

【0057】また、板状粉末として、その発達面がペロブスカイトの擬立方{111}面と格子整合性を有するものを用いているので、板状粉末とペロブスカイト生成原料とを含む配向成形体を適当な温度で加熱すると、板状粉末がテンプレートとして機能し、板状粉末の優先配向方位を保持したままペロブスカイト化合物の合成、及びその焼結が進行する。そのため、高い焼結体密度を有し、しかも、擬立方{111}面の配向度の高い結晶配向セラミックスを容易に得ることができる。

【0058】

【実施例】（実施例1）フラックス法を用いて、結晶配向セラミックス製造用板状BT17粉末を作製した。すなわち、BT粉末とTiO<sub>2</sub>粉末をモル比で6:11の割合で配合し、ボールミルで混合した。次いで、この混合物と同じ重量のNaClを混合した後、これを白金るつぽに入れ、1000℃から1300℃の温度で各1時間加熱した。室温まで冷却した後の塊を繰り返し湯洗して塩化物を除去し、合成粉末を得た。

【0059】合成粉末は、いずれもアスペクト比が3以上の板状粉末になっていた。特に1100℃以上で合成

した粉末のアスペクト比は、5以上であった。これらのうち、1150℃で合成した粉末のSEM写真を図1に示す。図1(a)～(b)は、同一試料について無作為に選んだ三視野のSEM写真である。図1より、アスペクト比の大きい板状粉末が得られていることがわかる。また、合成粉末に対してX線回折を行ったところ、いずれの粉末も、ほぼ単相のB6T17であった。

【0060】(実施例2)フラックスとして、NaClとKClを1:1に混合した混合フラックスを用いた以外は、実施例1と同一の条件下で、板状B6T17粉末を合成した。得られた合成粉末は、いずれもアスペクト比が3以上の板状粉末であった。また、合成粉末に対してX線回折を行ったところ、合成粉末には、B6T17の他に副生成物が若干含まれていた。

【0061】(実施例3)フラックスとしてBaCl<sub>2</sub>を用いた以外は、実施例1と同一の条件下で、板状B6T17粉末を合成した。得られた合成粉末は、いずれもアスペクト比が3以上の板状粉末であった。また、合成粉末に対してX線回折を行ったところ、いずれの粉末も、ほぼ単相のB6T17であった。

【0062】(実施例4)水熱合成法を用いて、結晶配向セラミックス製造用板状B6T17粉末を作製した。すなわち、BaCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>をモル比で6:17の割合で配合し、ボールミル混合した。これを1300℃で4時間加熱して、等軸状のB6T17粉末を得た。これを脱炭酸処理したKOH水溶液に入れ、テフロン被覆した圧力容器中に封入し、180℃に加熱することにより板状のB6T17粉末を得た。得られた板状粉末のアスペクト比は、5以上であった。

【0063】(実施例5)実施例1で得られた板状のB6T17粉末を用いて、結晶配向セラミックスを作製した。すなわち、板状B6T17粉末とBaCO<sub>3</sub>粉末をモル比で1:11の割合で配合し、これをエタノール及びアセトンと共にボールミルに入れ、ボールミルで湿式混合した。所定時間経過後、バインダ(ポリブチルアルコール)と可塑剤(フタル酸ジブチル)を加えて、さらにボールミルで湿式混合した。得られたスラリーを用いて、ドクターブレード装置にてテープ成形した。

【0064】乾燥後のテープを積層して80℃で圧着した後、ロールプレス機で圧延を行い、厚さ約1mmの配向成形体とした。この配向成形体を800℃で2時間熱処理した後、300MPaのCIP処理を行い、さらに大気中1300℃で4時間加熱し、結晶配向セラミックスを得た。

【0065】この結晶配向セラミックスのテープ面と平行な面に対してX線回折を行ったところ、図2(a)のような回折パターンが得られた。単相のBTであり、図2(c)に示す無配向のBTセラミックスの回折パターンに比べて、(111)面の回折ピークが相対的に高いことがわかる。このパターンから計算したLotgering

ingの{111}配向度は、0.39であった。また、得られた結晶配向セラミックスの相対密度は86%であった。

【0066】(実施例6)実施例1で得られた板状B6T17粉末、BaCO<sub>3</sub>粉末、及び市販のBT粉末(平均粒径0.1μm)をモル比で1:11:17の割合で配合にしたものを出発原料として用いた以外は、実施例5と同一の条件下で、結晶配向セラミックスを作製した。ただし、CIP処理の前に行う熱処理は、1000℃で2時間行った。

【0067】この結晶配向セラミックスのテープ面と平行な面に対してX線回折を行ったところ、図2(b)に示すような回折パターンが得られた。単相のBTであり、図2(c)に示す無配向のBTセラミックスの回折パターンに比べて、(111)面の回折ピークが相対的に高いことがわかる。このパターンから計算したLotgeringの{111}配向度は、0.63であった。また、得られた結晶配向セラミックスの相対密度は93%であった。

【0068】(実施例7)実施例1で得られた板状B6T17粉末、BaCO<sub>3</sub>粉末、及び固相合成したBNT粉末(平均粒径0.3μm)をモル比で1:11:17の割合で配合したものを出発原料とした以外は、実施例5と同一の条件下で、厚さ約1mmの配向成形体を作製した。この配向成形体を800℃で2時間熱処理した後、300MPaのCIP処理を行い、さらに酸素雰囲気中1200℃で10時間加熱し、結晶配向セラミックスを得た。

【0069】この結晶配向セラミックスのテープ面と平行な面に対してX線回折を行ったところ、ペロプスカイト単相であり、同一組成の無配向セラミックスに比べて、(111)面の回折ピークが相対的に高くなっていた。このパターンから計算したLotgeringの{111}配向度は、0.57であった。また、得られた結晶配向セラミックスの相対密度は98%であった。

【0070】(実施例8)実施例3で得られた板状B6T17粉末、BaCO<sub>3</sub>粉末、及び市販のBT粉末(平均粒径0.1μm)をモル比で1:11:34の割合で配合したものを出発原料とした以外は、実施例5と同一の条件下で、厚さ約1mmの配向成形体を作製した。この配向成形体を900℃で2時間熱処理した後、300MPaのCIP処理を行い、さらに酸素雰囲気中1350℃で10時間加熱し、結晶配向セラミックスを得た。

【0071】この結晶配向セラミックスのテープ面と平行な面に対してX線回折を行ったところ、単相のBTであり、無配向のBTセラミックスに比べて、(111)面の回折ピークが相対的に高くなっていた。このパターンから計算したLotgeringの{111}配向度は、0.70であった。また、得られた結晶配向セラミックスの相対密度は99%であった。

【0072】このプレート状焼結体から配向面が平面になるように円板状試料を作製し、平面に銀電極を設けて分極処理を行った。次いで、正方向に $5 \times 10^5 \text{ V/m}$ の電界を加えて歪を測定した。結果を図3(a)に示す。得られた結晶配向セラミックスは、 $d_{33} = 212 \text{ pm/V}$ であり、図3(a)に示すようにヒステリシスは観察されなかった。

【0073】(比較例1)無配向のBTセラミックスから同様に円板状試料を作製し、平面に銀電極を設けて分極処理を行った。次いで、正方向に $5 \times 10^5 \text{ V/m}$ の電界を加えて歪を測定した。結果を図3(b)に示す。無配向のBTセラミックスは、 $d_{33} = 186 \text{ pm/V}$ であり、図3(b)に示すようにヒステリシスが観察された。

【0074】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しないで種々の改変が可能である。

【0075】例えば、上記実施例では、焼結法として常圧焼結法が用いられているが、常圧焼結後にHIP処理を施し、焼結体をさらに緻密化させるようにしても良い。また、常圧焼結法に代えて、ホットプレス法を用いて焼結しても良い。特に、ホットプレス法を用いた場合には、結晶配向セラミックスがさらに緻密化されることに加え、焼結時の一軸加圧によって焼結体の{111}配向度をさらに向上させることができる。

【0076】また、上記実施例では、ドクターブレード法を用いて作製した同一組成のテープを積層して配向成形体を作製しているが、異なる組成のテープを積層して配向成形体とし、これを焼結しても良い。また、生産技術面では、押し出し成形法による配向成形体の作製は、低コストのためさらに望ましい。

【0077】さらに、上記実施例では、BT单相あるいはBTとBNTの固溶体に対して本発明を適用した例について説明したが、BTと他のペロブスカイト型化合物の固溶体に対しても同様に本発明を適用することができ、これにより上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0078】

【発明の効果】本発明に係る結晶配向セラミックスは、少なくともBaとTiを含むペロブスカイト型化合物の多結晶体からなり、該多結晶体を構成する各結晶粒の

擬立方{111}面が配向しているので、分域反転が抑制されるという効果がある。また、これによって低電界下でヒステリシスが小さく、しかも圧電定数が大きくなるという効果がある。

【0079】また、本発明に係る結晶配向セラミックスの製造方法は、その発達面がペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面と格子整合性を有する板状粉末と、該板状粉末と反応してペロブスカイト型化合物となるペロブスカイト生成原料とを混合する混合工程と、該混合工程で得られた混合物を前記板状粉末が配向するように成形する成形工程と、該成形工程で得られた成形体を加熱する焼結工程とを備えているので、成形体中で配向している板状粉末がペロブスカイト型化合物のテンプレートとして機能し、擬立方{111}面が配向した結晶配向セラミックスを容易に得ることができるという効果がある。

【0080】さらに、本発明に係る結晶配向セラミックス製造用板状 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 粉末の製造方法は、 $\text{Ba}:\text{Ti}=6:17$ である酸化物を生成可能な原料を、液体又は加熱により液体となる物質と共に加熱するので、ペロブスカイト型化合物の擬立方{111}面と格子整合性を有する{001}面が発達した板状粉末が容易に得られるという効果がある。

【0081】以上のように、本発明によれば、低電界下における圧電特性に優れた圧電材料が安価な製造プロセスにて得られるので、これを例えば、バイモルフ圧電素子、振動ピックアップ、圧電マイクロホン、圧電アクチュエータ等の各種の変換素子に応用すれば、変換素子の小型化、高出力化に寄与するものであり、産業上その効果の極めて大きい発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】1150℃で合成された板状 $\text{B}_6\text{T}_{17}$ 粉末の図面代用写真(同一粉末について三視野)である。

【図2】図2(a)及び図2(b)は、それぞれ、実施例5及び実施例6で得られた結晶配向セラミックスのX線回折パターンであり、図2(c)は、無配向BTのX線回折パターンである。

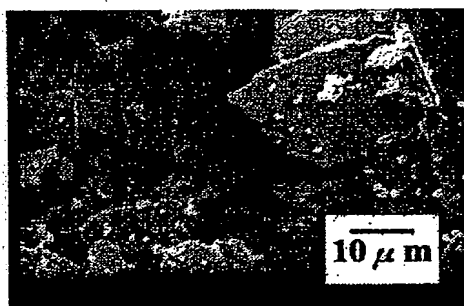
【図3】図3(a)は、実施例8で得られた結晶配向セラミックスの電界-歪み挙動を示す図であり、図3

(b)は、比較例1で得られた無配向BTの電界-歪み挙動を示す図である。



【図1】

図面代用写真



(a)

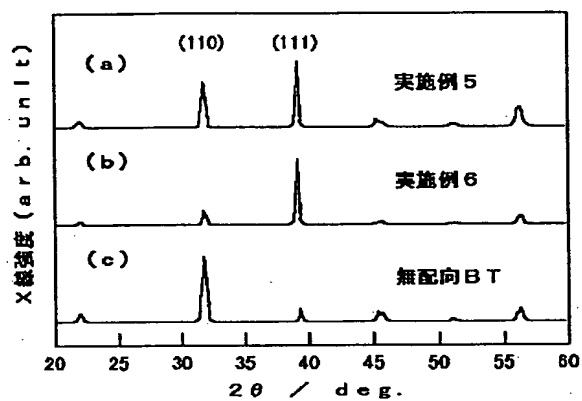


(b)

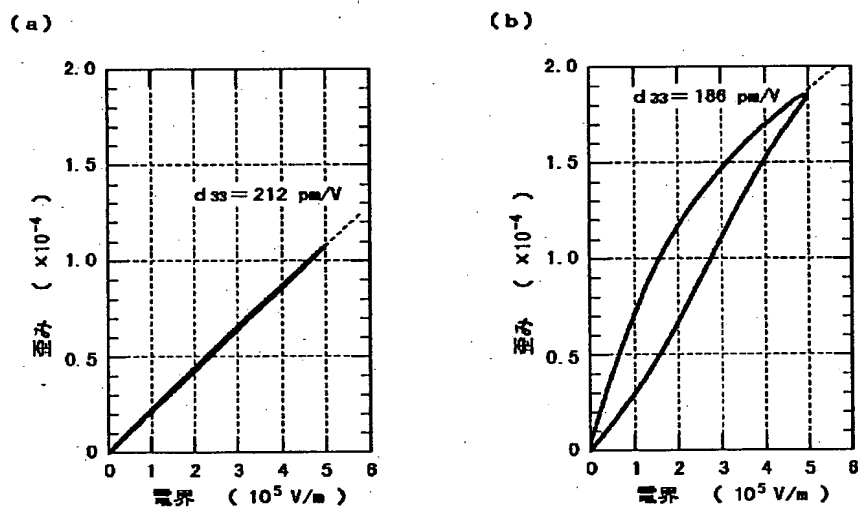


(c)

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 木村 敏夫  
神奈川県横浜市港北区下田町 2-1-20

Fターム(参考) 4G031 AA06 AA11 BA10 CA01 CA02  
CA04 GA07  
4G077 AA07 AB02 BB04 BB10 BC42  
CC02 EC04 FE11 GA03 GA06  
HA11